páginas 10 y 12

2.- PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

El hidrógeno no es una fuente primaria de energía como el carbón, el petróleo o el gas natural. No lo encontramos libre en la naturaleza. Es un transportador de energía como la electricidad…hay que producirlos a partir de energías primarias, son "vectores" energéticos.

A pesar de ser el hidrógeno el elemento más abundante en el universo, en la Tierra éste se encuentra, principalmente, formando parte de compuestos químicos, como puede ser el agua o los hidrocarburos. El poquísimo hidrógeno diatómico existente en la Tierra se encuentra en la atmósfera en concentración de 1 ppm y su baja masa molecular le hace capaz de escapar más fácilmente a la gravedad terrestre. El hidrógeno diatómico no es una fuente de energía primaria, sino que es necesario producirlo partiendo de las materias primas en que se encuentre llevando a cabo ciertos procesos de transformación.

Existen bastantes métodos para producir hidrógeno, con grandes diferencias entre ellos en cuanto a la materia prima contenedora, al propio proceso de producción o a la madurez de la tecnología asociada al proceso. Existen métodos de producción con fines industriales suficientemente probados, pues se generan aproximadamente en el mundo 41 millones de toneladas de hidrógeno anualmente, lo que corresponde a 5000 TJ, que supone 11 ppm del consumo mundial de energía primaria en 2006, el cual fue de 10,9 Mtoe, equivalentes a $4{,}6.10^{8}$ TJ. Mayoritariamente, los métodos de producción de hidrógeno industrial presentan el problema de liberar importantes cantidades de emisiones de efecto invernadero, los costes asociados, por el contrario, son relativamente bajos y el rendimiento energético de la cadena de producción es relativamente bueno. En la figura siguiente puede comprobarse que actualmente las fuentes no renovables de generación de hidrógeno suponen un 96% de las fuentes a partir de las cuales se produce. Debe tenerse en cuenta que la energía eléctrica para generar ese 4% restante, que proviene de electrólisis, mayoritariamente está generada con energía primaria no renovable (según el mix energético).

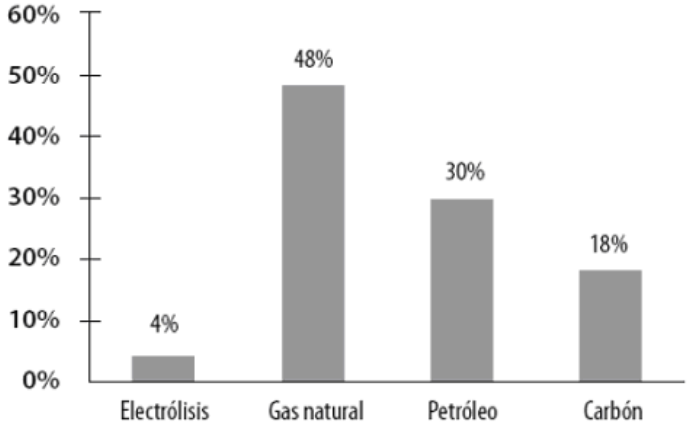

Figura 1: Fuentes de energía a partir de las que se produce hidrógeno actualmente. Fuente: La Economía del Hidrógeno.

Pero si se pretende una penetración sustancial del hidrógeno como vector energético en el sistema y por tanto una generación masiva, parece muy necesaria una diversificación de las fuentes de forma que pueda garantizarse el abastecimiento.

Afortunadamente, en la actualidad los métodos de generación de hidrógeno son muy variados en cuanto a diversos aspectos que veremos más adelante, por ejemplo, admitiendo producción descentralizada algunos de ellos. En la siguiente figura se muestran las fuentes a partir de las cuales puede obtenerse hidrógeno y los procesos tecnológicos que pueden elegirse para conseguirlo.

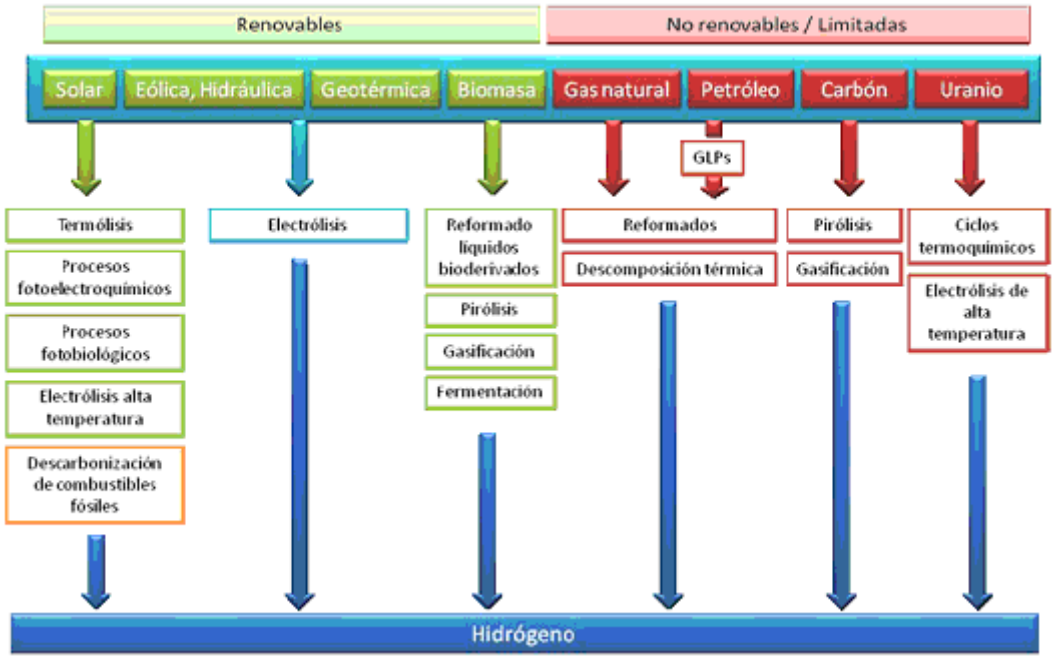

Figura 2: Procesos para la producción de hidrógeno clasificados según la fuente de energía. Fuente: La Economía del Hidrógeno.

2.1.- Procesos de producción.

La clasificación de los procesos de producción va a distinguir en función de la naturaleza de los procesos, como es lo habitual en textos técnicos energéticos. De esta manera, se distingue entre: procesos de conversión química, procesos de termólisis, procesos de electrólisis, procesos de fermentación y procesos fotolíticos.

2.1.1.- Conversión Química.

La designación de procesos de conversión química resulta muy amplia, pudiendo aplicarse tanto a combustibles fósiles (carbón e hidrocarburos) como a fuentes renovables (biomasa). Los principales procesos son:

Reformado

Los procesos de reformado son los más habituales hoy en día para la obtención de hidrógeno. Desde un punto de vista termodinámico se pueden clasificar en endotérmicos y exotérmicos. Los primeros requieren el aporte de calor desde una fuente externa, como en el reformado con vapor de agua; los segundos liberan calor en la reacción, siendo el caso de la oxidación parcial. En el reformado autotérmico se produce una combinación de los dos procesos, obteniéndose un balance neto de calor nulo.

Reformado con vapor de agua

El proceso de reformado con vapor de agua (conocido por las siglas SMR, .Steam Methane Reforming.) se puede aplicar a gran variedad de hidrocarburos (gas natural, GLPs, hidrocarburos líquidos,.) y alcoholes. De todos ellos el más utilizado por su disponibilidad y facilidad de manejo es el gas natural, que es para el que se particularizarán las reacciones químicas expuestas seguidamente. El proceso consta de tres fases que se desarrollan en equipos diferentes, tal como muestra la siguiente figura.

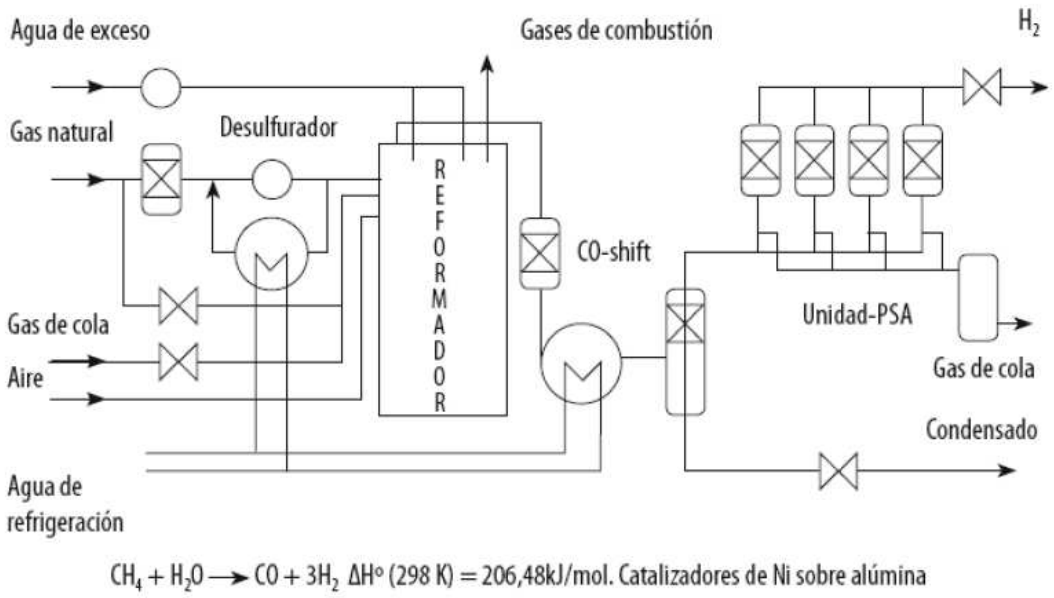

Figura 3: Esquema del proceso de reformado con vapor de agua. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno.

La reacción que se verifica en la primera fase es la de reformado propiamente dicho, que posee una entalpía de reacción estándar de 206,14 kJ/mol, por tanto es endotérmica. Se produce a temperaturas alrededor de 900ºC en unos tubos por los que circulan el metano y el vapor de agua a través de lechos catalizadores de base de níquel. Los tubos están contenidos en un horno cuya temperatura es de alrededor de 960ºC, que se mantiene mediante quemadores.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

En la salida del reformador el gas se dirige hacia la unidad de desplazamiento de CO en la que se verifica la reacción siguiente sobre catalizadores de cobre. Ésta posee una entalpía de reacción estándar de -41,17 kJ/mol, siendo por tanto exotérmica. La cantidad de calor liberada y su nivel de temperatura no es suficiente para satisfacer totalmente la demanda de la reacción de reformado, por lo que parte del gas natural se emplea en los quemadores para mantener la temperatura de operación del reformador. El calor liberado en la reacción de desplazamiento se aprovecha para precalentar el gas natural a su entrada al reformador, como se ilustra en el esquema del proceso.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

El gas producido como consecuencia de las dos reacciones anteriores pasa por un condensador en el que se retira el vapor de agua y finalmente llega a la tercera fase del proceso, la de depuración. El gas que llega a esta unidad es rico en hidrógeno con dióxido de carbono, restos de agua, monóxido de carbono y metano. Esta corriente gaseosa se depura en un sistema separador de membranas o de adsorción-desorción (PSA, .Pressure Swing Adsorption.) de donde se obtiene hidrógeno con una pureza de 99.999%. Los gases adsorbidos constituyen el llamado “gas de cola” que, al ser combustible, se recircula hacia los quemadores del reformador.

El rendimiento del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua se sitúa aproximadamente en el 80% (medido respecto a los poderes caloríficos inferiores del hidrógeno producido y del gas natural consumido) [Hurtado et all-2001]. Según [García Peña-2008], el rendimiento en producciones grandes es del 81%.

Aunque minoritario, también es posible aplicar el reformado con vapor de agua a alcoholes y a gasolinas. La utilización de alcoholes, especialmente de metanol, resulta menos endotérmica que la de gas natural y se verifica a temperaturas mucho más bajas (de 200 a 300ºC), alcanzándose conversiones del gas natural próximas al 99% del gas entrante.

Oxidación parcial

La oxidación parcial (conocida por las siglas POX, .Partial OXidation.) consiste en una oxidación incompleta de un hidrocarburo, por ejemplo gas natural, donde sólo se oxida el carbono (y sólo hasta monóxido de carbono), quedando libre el hidrógeno, según la reacción siguiente. La entalpía estándar de reacción es de -36 kJ/mol, siendo por tanto una reacción exotérmica, pudiendo así prescindir de quemadores externos para mantener la reacción.

$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$$

La reacción se verifica con oxígeno puro o con aire en presencia de catalizadores y transcurre a temperaturas superiores a 800ºC. La elevada presencia de monóxido de carbono en el gas obtenido tiene el riesgo de la deposición de carbonilla, especialmente si la reacción ocurre a presión elevada,

lo que es deseable para lograr reformadores más compactos. Esta carbonilla depositada sobre los catalizadores inhibe la continuación del proceso.

El monóxido de carbono formado se puede eliminar oxidándolo para formar dióxido de carbono o bien desplazándolo con agua, de la misma forma que en el reformado con vapor de agua, para obtener más hidrógeno y nuevamente dióxido de carbono. La eficiencia del proceso es de alrededor del 70% en grandes producciones industriales [Hurtado et all-2001] y [García Peña-2008].

Reformado autotérmico

El reformado autotérmico (cuyas siglas en inglés son ATR, .Auto-Thermal Reforming.) es un proceso bien estudiado aplicado industrialmente en grandes unidades centralizadas. Sólo recientemente se ha trasladado esta tecnología a pequeños equipos. Se trata de un método que combina el SMR y el POX, de modo que el calor liberado en el último se aproveche para el primero, dando lugar a un balance neto nulo. El monóxido de carbono producido es desplazado con agua para producir más hidrógeno y dióxido de carbono. La eficiencia del proceso es similar a la del método de oxidación parcial, del 70% según [Hurtado et all-2001] y del 76% según [García Peña-2008].

Pirólisis

La pirólisis consiste en la descomposición de un combustible sólido (carbón o biomasa) mediante la acción de calor (normalmente a unos 450ºC para la biomasa y 1.200ºC para el carbón) en ausencia de oxígeno. Los productos finales de este proceso dependen de la naturaleza del combustible empleado, de la temperatura y presión de la operación y de los tiempos de permanencia del material en la unidad. Los productos que se pueden obtener son:

- Gases compuestos por hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono e hidrocarburos.
- Líquidos hidrocarbonados.
- Residuos carbonosos, también llamado coque.

Desde el punto de vista de la producción de hidrógeno interesa controlar la reacción para que se produzca un gas de síntesis que posteriormente pueda ser acondicionado mediante la reacción de desplazamiento y un proceso de purificación, similar a las dos últimas fases del reformado con vapor de gas natural. Es decir, lo más beneficioso es que el gas de síntesis sea rico en hidrógeno y el resto sea monóxido de carbono.

La pirólisis ha sido utilizada desde hace bastante tiempo [Arco-1969] para obtener el llamado .gas de hulla., en el que se introduce la hulla en un horno sin aire a 1.200ºC lográndose la descomposición de ésta en coque y un gas con 50% de hidrógeno, 10% monóxido de carbono, 2% de dióxido de carbono, 30% de metano, 4% de nitrógeno y 4% de otros hidrocarburos. Se lograban

producciones de 350 g de gas por cada Kg. de hulla, obteniéndose como subproducto 650 g de coque.

Gasificación

El proceso de gasificación consiste en una combustión con defecto de oxígeno en la que se obtiene monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano, en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso. El oxígeno se limita entre un 10 y un 50% del estequiométrico y la temperatura oscila entre 700ºC y 1.500ºC. La gasificación puede aplicarse tanto a la biomasa como al carbón.

Si la reacción se verifica con aire se obtiene un .gas pobre. (gas de gasógeno) que en el caso de proceder de carbón o coque contiene entre el 25% y el 30% de monóxido de carbono, entre el 65% y el 70% de nitrógeno y algo de oxígeno y de dióxido de carbono.

Para obtener hidrógeno sería necesario efectuar una reacción de desplazamiento sobre dicho gas. Por el contrario, si la reacción se verifica con oxígeno y vapor de agua se obtiene un gas de síntesis (formado por hidrógeno y monóxido de carbono) que puede ser empleado, además de para producir hidrógeno, para obtener combustibles líquidos como metanol y gasolina.

Por tanto, desde el punto de vista de la producción de hidrógeno interesan los procesos de gasificación con vapor de agua y oxígeno puro, ya sean a partir de carbón o de biomasa.

La siguiente figura recoge el esquema básico del proceso de gasificación. Una vez limpiado de compuestos de azufre y cenizas, el gas obtenido tras el proceso de gasificación se somete a una reacción de desplazamiento con lo que se llega a una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono. Éste último es separado para finalmente purificar el hidrógeno dejándolo con una concentración del 99.99%.

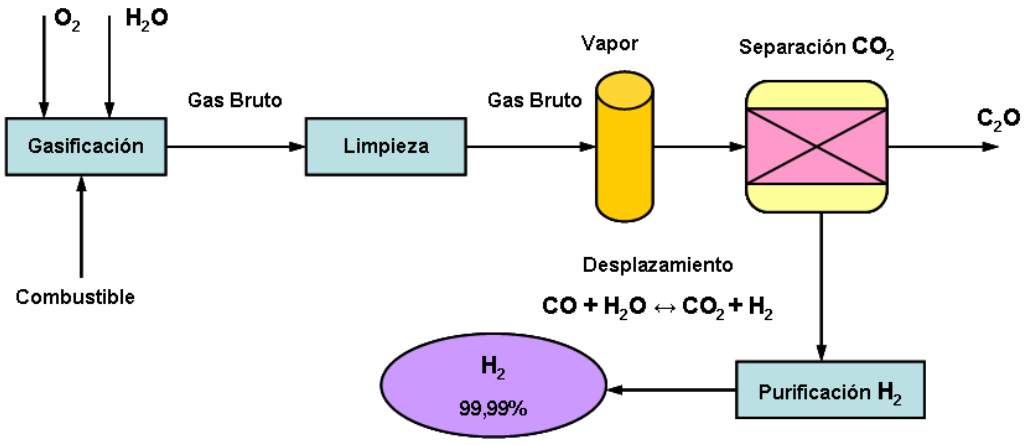

Figura 4: Proceso de gasificación de un combustible. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno

2.1.2.- Termólisis.

Los procesos de termólisis implican la extracción del hidrógeno de la molécula que lo alberga (hidrocarburo o agua) mediante la aplicación de calor. Bajo esta definición el reformado, la gasificación y la pirólisis se pueden entender como procesos de termólisis. La consideración de estos procesos como métodos químicos o termolíticos depende de la fuente de calor empleada.

Así, se habla de procesos químicos, en el sentido del apartado anterior, cuando el calor para el proceso se extrae de la propia materia prima a través de una combustión; por el contrario, se habla de procesos de termólisis cuando el calor procede de una fuente externa, como la energía solar concentrada o la energía nuclear de alta temperatura. Los principales tipos de procesos termolíticos se pueden agrupar en función de la temperatura de operación en tres clases de procesos, tal como aparecen recogidos en la siguiente tabla [Martínez Val-2006].

El proceso que mayor temperatura requiere es la termólisis directa del agua, que se verifica a partir de 2.500 K y por tanto resulta inabordable en la práctica. A temperatura intermedia (Clase II) se tienen los procesos de descarbonización (pirólisis, gasificación y reformado), situados todos alrededor de 1.000 K y ya tratados en el apartado de conversión química. La inclusión en esta sección se debe a que el aporte de calor se realiza con una fuente externa (solar o nuclear de alta temperatura).

También pertenecen a la Clase II las reacciones de reducción de óxidos metálicos que se sitúan en un nivel superior de temperaturas, sobre los 2.500 K. Por último, a "baja temperatura" (entre 900 K y 1.000 K) se verifican ciertos ciclos termoquímicos, de los que el de yodo-azufre es el más prometedor.

Clase I $T \leq 1.000$ K			
Proceso		**Reacción Endotérmica**	**T (K)**
Ciclos termoquímicos de temperaturas moderadas	Ciclos de la familia del azufre	Descomposición del ácido sulfúrico. $H_2SO_4(g) \rightarrow SO_2(g)+H_2O(g)+1/2O_2(g)$	T≈1.000
	Ciclos del tipo UT-3	Hidrólisis del bromuro de calcio y del bromuro de hierro. $CaBr_2(s)+H_2O(g) \rightarrow CaO(s)+2HBr(g)$ $3FeBr_2(s)+4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s)+6HBr(g)+H_2(g)$	T≈900
Clase II $1.000\ K \leq T \leq 2.500\ K$			
Proceso		**Reacción Endotérmica**	**T (K)**
Ciclos termoquímicos de temperaturas "elevadas"	Reducción óxidos metálicos	Disociación del óxido metálico $M_xO_y \rightarrow xM+y/2O_2$	T≈2.500

Descarbonización de combustibles fósiles	Pirólisis (cracking)	Descomposición térmica de hidrocarburos $C_xH_y \rightarrow xC(g)+y/2H_2$	T≈1.000
	Reformado	Descarbonización de hidrocarburos ligeros $C_xH_y+xH_2O \rightarrow xCO+(y/2+x)H_2$	T≈1.000
	Gasificación	Descarbonización de hidrocarburos pesados o carbón $C_xH_y+xH_2O \rightarrow xCO+(y/2+x)H_2$	T≈1.000
Clase III **T > 2.500 K**			
Proceso		**Reacción Endotérmica**	**T (K)**
Termólisis directa del agua		Disociación del agua $H_2O \rightarrow H_2+1/2O_2$	T≈2.500

Figura 5: Tabla de eficiencias en función del tipo de proceso. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno

En la siguiente figura se presentan las eficiencias que se pueden obtener con algunos ciclos termoquímicos tanto de Clase I (basados en el azufre) como de Clase II (óxidos metálicos tanto volátiles como no volátiles).

Estas eficiencias han de ser sopesadas con otros factores de tipo práctico, pues de los ciclos basados en el azufre el que se revela como más factible [Martínez Val-2006] es el de azufre-yodo, que presente una eficiencia del 38%, por debajo de otros del mismo grupo.

Por el contrario, el de óxido de zinc, preferido entre los óxidos metálicos, presenta una eficiencia bastante elevada pero también una de las mayores temperaturas de trabajo.

Ciclos de Ácido Sulfúrico	**Eficiencia LHV**	**T(ºC)**
Sulfuro híbrido	43 %	900
Sulfuro de yodo	38 %	900
Sulfuro polivalente	35 %	1.570
Ciclos de Sulfato de Metal	**Eficiencia LHV**	**T(ºC)**
Sulfato de Cadmio	46 %	1.000
Sulfato de Bario	39 %	1.000
Sulfato de Manganeso	35 %	1.000
Ciclos de Óxido de Metal Volátiles	**Eficiencia LHV**	**T(ºC)**
Óxido de Zinc	45 %	2.000
Cadmio Híbrido	42 %	1.600
Carbonato de Cadmio	43 %	1.600

Ciclos de Óxido de Metal no Volátiles	Eficiencia LHV	T(ºC)
Óxido de Hierro	42 %	2.200
Manganeso de Sodio	49 %	1.560
Ferrita de Manganeso de Níquel	43 %	1.800
Ferrita de Manganeso de Zinc	43 %	1.800

Figura 6: Tabla de eficiencias y temperaturas de algunos ciclos termoquímicos. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno.

Procesos Clase I

Lo integran los llamados ciclos termoquímicos de temperatura moderada, siendo éstos principalmente dos: los basados en la familia del azufre y los de tipo UT-3.

Familia del Azufre

Se trata de un ciclo termoquímico desarrollado por General Atomics en los años 70 y que requiere básicamente de dos niveles térmicos, uno a 850º C para la descomposición del ácido sulfúrico y otro a aproximadamente 360º C para la descomposición del HI, tal como se muestra en la siguiente figura.

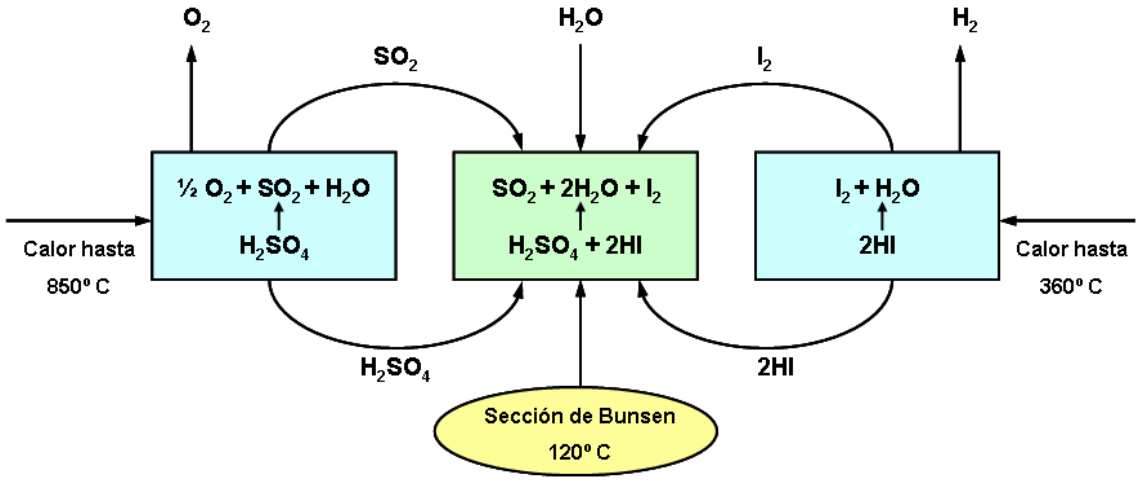

Figura 7: Diagrama de bloques del ciclo SI. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno.

El núcleo del proceso es la reacción Bunsen, que transcurre a 120º C. Es la siguiente:

$$9I_2 + SO_2 + 16H_2O \rightarrow 2HI + 10H_2O + SI_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$$

Ciclo UT-3

Es un ciclo desarrollado por la Universidad de Tokio y requiere también diversos niveles térmicos, siendo el máximo de 750º C. Precisamente este nivel térmico intermedio provoca un mal acoplamiento con las fuentes de calor disponibles (reactores nucleares de alta temperatura), lo que reduce la eficiencia del proceso. Por otra parte, la separación del hidrógeno de los

productos se realiza mediante membranas que operan por debajo de la presión atmosférica, por lo que es preciso comprimir el H_2 y el O_2, con el consiguiente consumo energético. La siguiente figura muestra un diagrama de bloques del proceso.

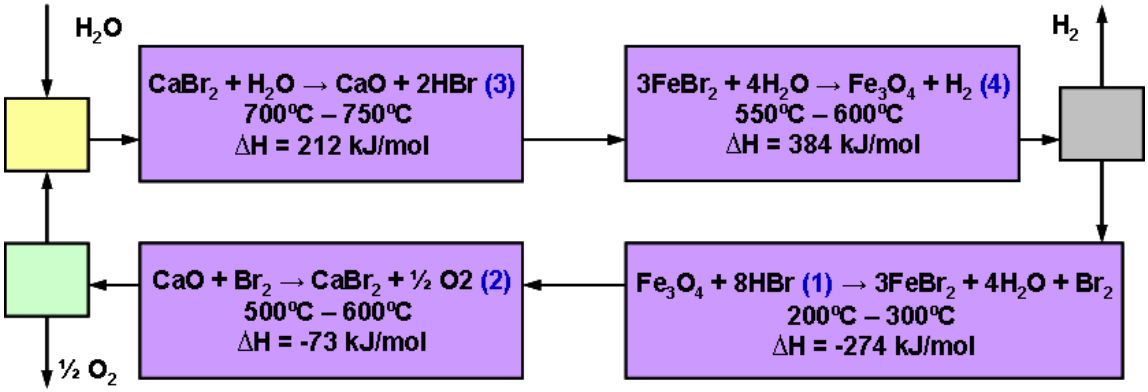
H2O
CaBr2 + H2O → CaO + 2HBr (3)
700ºC – 750ºC
ΔH = 212 kJ/mol
3FeBr2 + 4H2O → Fe3O4 + H2 (4)
550ºC – 600ºC
ΔH = 384 kJ/mol
H2
CaO + Br2 → CaBr2 + ½ O2 (2)
500ºC – 600ºC
ΔH = -73 kJ/mol
Fe3O4 + 8HBr (1) → 3FeBr2 + 4H2O + Br2
200ºC – 300ºC
ΔH = -274 kJ/mol
½ O2

Figura 8: Esquema del ciclo UT-3. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno.

Proceso de Clase II

Procesos de descarbonización

Como ya se ha mencionado, los procesos de reformado con vapor (SMR), pirólisis y gasificación, se incluyen en los medios termolíticos en la medida en que el calor que consumen se suministre mediante fuentes externas adecuadas y no mediante la combustión del propio recurso. La siguiente muestra el esquema de los principales procesos.

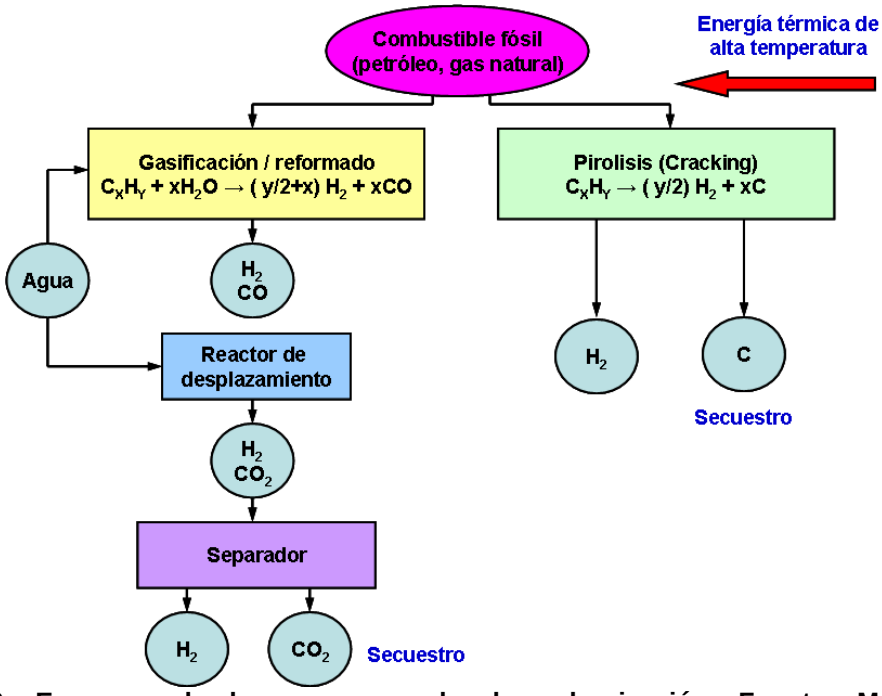

Figura 9: Esquema de los procesos de descarbonización. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno.

En el caso de la descarbonización por termólisis los equipos para la reacción pueden variar respecto a los empleados en el proceso de conversión química. Así, el SMR realizado con aporte exterior de calor se lleva a cabo en un reformador de membrana que opera a temperatura intermedia y que resulta más compacto, tal como se muestra en la siguiente figura. Más adelante se detallarán los procesos de acoplamiento de la fuente a este tipo de equipos.

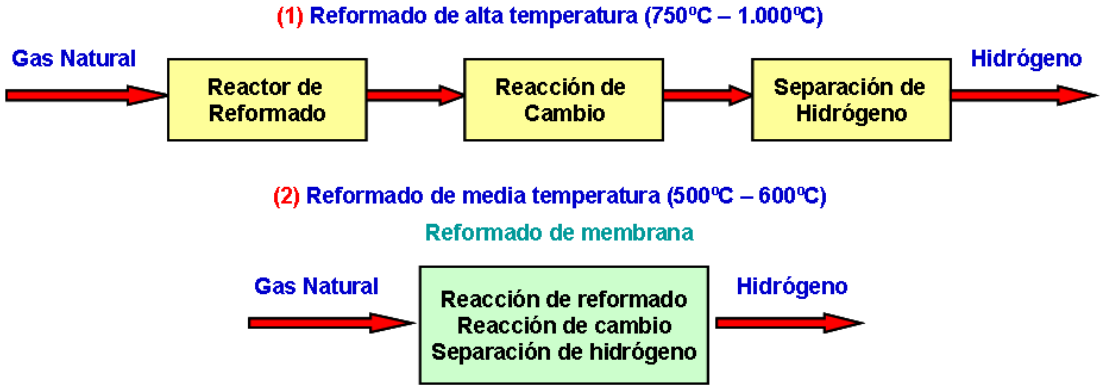

Figura 10: Comparación entre el reformador convencional (proceso químico) y el de membranas (proceso termolítico). Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno.

Procesos por reducción de óxidos metálicos

Este proceso queda descrito genéricamente mediante las reacciones siguientes, donde M_xO_y representa un óxido metálico.

$$M_xO_y \rightarrow xM + \frac{y}{2}O_2$$
$$xM + yH_2O \rightarrow M_xO_y + yH_2$$

Aunque se pueden emplear varios óxidos metálicos, el que parece tener más posibilidades [Martínez Val-2006] es el ZnO, denominándose al ciclo Zn/ZnO. El inconveniente de este ciclo es que la reacción la primera de las reacciones expuestas se verifica a unos 2300 K. Para alcanzar esas temperaturas se están proyectando sistemas de concentración solar que serán comentados más adelante.

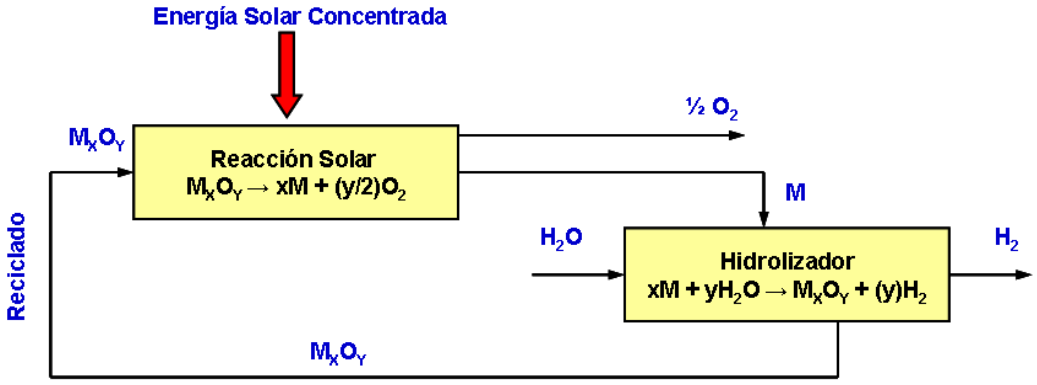

Figura 11: Diagrama de bloques para el ciclo Zn/ZnO. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno.

Actualmente se está trabajando en variantes de este ciclo que producen la descomposición del ZnO con la ayuda de carbono (disociación carbotérmica) procedente de biomasa, coque, etc., según la reacción siguiente. La ventaja de este procedimiento es que se reduce la temperatura de la reacción a 1300 K, es decir, unos 1000 K por debajo de la temperatura de la primera reacción.

$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$$

2.1.3.- Electrólisis.

La electrólisis consiste en la ruptura de la molécula de agua por acción de una corriente eléctrica. Cuando ocurre en condiciones ambiente (25ºC y 1 atm) se trata de un proceso poco interesante, como muestra el balance energético llevado a cabo sobre la siguiente ecuación.

$$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

En efecto, a partir de los datos de la siguiente tabla se obtiene que la electricidad (Δg) necesaria para disociar 1 mol de H2O líquido a 25ºC es 237.75 kJ, resultando 1 mol de hidrógeno. Como el poder calorífico inferior del hidrógeno es de 241,82 kJ /mol resulta que se consumen 237.75 kJ eléctricos por cada 241.82 kJ contenidos en el hidrógeno, es decir, se producen 1.02 kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico consumido. Sin embargo, si la reacción transcurre con vapor de agua a 1000ºC se producen 1.36 kJ de hidrógeno por cada kJ eléctrico consumido.

Temperatura	Δh (kJ/mol)	TΔs (kJ/mol)	Δg (kJ/mol)
25º C	286,43	48,72	237,75
1.000º C	249,87	72,17	177,66

Figura 12: Balances termodinámicos para la reacción de la electrólisis a 1 atm y diferentes temperaturas. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno.

Los resultados anteriores sugieren por tanto dos formas de llevar a cabo la electrólisis:

- Electrólisis a baja temperatura: el consumo eléctrico es muy elevado, del orden de la energía contenida en el hidrógeno producido. Un electrolizador teórico que operase a 83º C consumiría 2.83 kWh de electricidad para producir 1 Nm3 de hidrógeno, que contiene 3 kWh de energía química (sobre el poder calorífico inferior).

- Electrólisis de alta temperatura: el consumo de electricidad, siendo alto, comienza a resultar aceptable. Para esta operación se precisa disponer de vapor de agua y de una fuente térmica de elevada temperatura, que puede ser energía solar concentrada o energía nuclear de reactores

avanzados, como se explicará más adelante. Los electrolizadores también han de ser modificados, pasando a ser de óxidos sólidos.

A continuación se muestran las curvas de demandas energéticas del proceso electrolítico a presión ambiente en función de la temperatura.

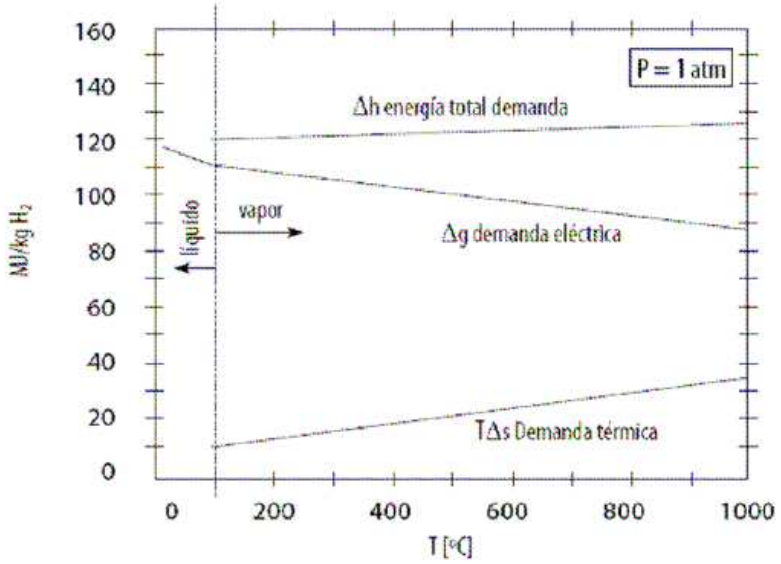

Figura 13: Demandas energéticas del proceso electrolítico a 1 atm en función de la temperatura. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno.

2.1.4.- Fermentación.

Dentro de las formas de producir hidrógeno a partir de biomasa destacan las técnicas de fermentación, que pueden ser de tipo alcohólica o de tipo anaeróbica.

Fermentación alcohólica

Las plantas almacenan la energía solar captada en forma de hidratos de carbono simples (azúcares) o complejos (almidón o celulosa), a partir de los que se puede obtener etanol por fermentación según las siguientes fases:

- Pretratamiento de la biomasa. Consiste en procesos de trituración, molienda o pulverización para favorecer la fermentación.
- Hidrólisis. Las moléculas complejas se transforman, en medio acuoso, en moléculas más sencillas ya sea por la acción de enzimas o por reactivos químicos.
- Fermentación. Los azúcares se convierten en etanol por la acción de levaduras. El proceso dura unos 3 días, obteniéndose finalmente una concentración de etanol inferior al 14%.
- Separación y purificación. Finalmente se destila para obtener una concentración de etanol del 96%, pudiendo llevarse a cabo una

destilación adicional con benceno para obtener una concentración del 99.5%. Es la etapa de mayor consumo energético.

Sobre el etanol conseguido se puede llevar a cabo un reformado con vapor (VPR, "Vapor Phase Reforming"), que tras el tratamiento de desplazamiento produce la reacción global siguiente.

$$C_2H_5OH + 2H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 5H_2 + 2CO_2$$

Una variante del proceso consiste en sustituir la fermentación por un proceso de reformado con agua (APR, "Aqueous Phase Reforming") de productos tales como el sorbitol, obtenidos en el proceso de hidrólisis. En este caso se sigue la ecuación siguiente.

$$C_6H_{14}O_6 + 6H_2O \rightarrow 13H_2 + 6CO_2$$

Fermentación Anaeróbica

También conocida como digestión anaerobia, se trata de una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno que produce una mezcla de gases (principalmente metano y dióxido de carbono) conocida como biogás, y a una suspensión acuosa o lodo que contiene los componentes difíciles de degradar y los minerales inicialmente presentes en la biomasa.

La materia prima para producir biogás es biomasa residual con alto contenido en humedad, especialmente purines ganaderos y lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas. Aunque hay mucha experiencia en el proceso su química y microbiología no son conocidas en detalle. Como variables importantes en el proceso se han identificado la temperatura (lográndose un funcionamiento óptimo a 35ºC), la acidez (valor óptimo de pH entre 6,6 y 7,6), contenido en sólidos (deseable inferior al 10%), existencia de nutrientes para las bacterias y ausencia de inhibidores del proceso como amoniaco, sales minerales, detergentes y pesticidas. En función de todas estas variables se logra un biogás con un contenido en metano que oscila entre el 50% y el 70%, siendo el resto mayoritariamente dióxido de carbono.

Dado el elevado contenido de metano en el biogás, éste puede ser tratado con cualquiera de los procedimientos de reformado (SMR, POX o ATR) vistos en el punto dedicado a la conversión química.

2.1.5.- Fotolíticas.

Estos procesos utilizan la luz solar para producir la hidrólisis del agua. Existen dos alternativas, en la actualidad bajo investigación y que pueden transformarse en prometedoras vías de obtención de hidrógeno a largo plazo.

Procesos Fotobiológicos

Existen algunos microorganismos que pueden actuar como catalizadores biológicos produciendo hidrógeno a partir de agua y enzimas como la hidrogenasa y la nitrogenasa. Estos organismos son las algas verdes, las cianobacterias, las bacterias fotosintéticas y las bacterias de fermentación oscura.
La diversidad de organismos susceptibles de generar hidrógeno hace posible la hibridación, como se muestra en la siguiente figura.

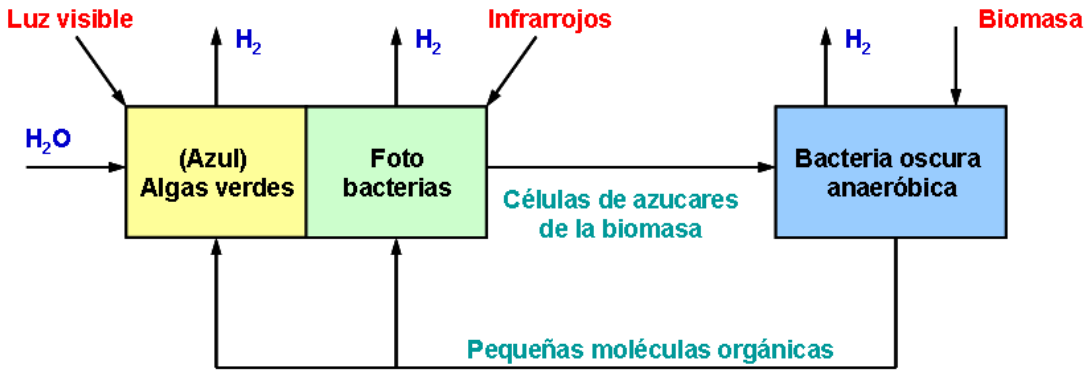

Figura 14: Escenario futuro para aprovechar las sinergias de diversos microorganismos en la producción de hidrógeno. Fuente: Métodos de producción del Hidrógeno.

Pueden distinguirse en la anterior figura dos reactores:

- Motorreactor: contiene tanto algas verdes, sensibles a la luz visible como bacterias fotosintéticas y cianobacterias, sensibles a la luz infrarroja. Además de hidrógeno producen azúcares que son conducidos al fermentador.

- Fermentador: se trata de un digestor anaeróbico que contiene otro tipo de bacterias que producen la fermentación de los azúcares enviados desde el fotorreactor y la biomasa alimentada desde el exterior. Como producto de esta fermentación queda hidrógeno además de otros efluentes que son enviados al fotorreactor.

En cuanto a las eficiencias, actualmente es de un 10% en el caso de la conversión a partir de algas verdes y de un 6% en la de bacterias fotosintéticas.

Procesos Electroquímicos

Este tipo de procesos utiliza la luz del sol para lograr la electrólisis del agua utilizando semiconductores especializados. Cada semiconductor opera de forma óptima con una longitud de onda, por tanto la investigación se está centrando en seleccionar aquéllos que disocien el agua y sean estables en ella. Lo atractivo de este procedimiento es que ofrece gran potencial de reducción de costes, presenta una eficiencia un 30% mayor que la electrólisis realizada

con células fotovoltaicas y en laboratorio se están obteniendo eficiencias de conversión energía solar-hidrógeno de hasta el 16%.

2.2.- Análisis DAFO de la producción de hidrógeno.

Después de un análisis de la estructura de agentes, situación y acciones en materia de producción de hidrógeno se obtienen los siguientes resultados.

OPORTUNIDADES	AMENAZAS
• Posibilidad de fomentar la aplicación de la energía nuclear. • Desarrollo de tecnología de cracking catalítico de combustibles fósiles. • Relevo de tecnologías más o menos obsoletas de producción de H2 disponibles actualmente en las gasistas españolas.	• La posible no aceptación social de las tecnologías de confinamiento del CO_2. • Descolgarse del desarrollo tecnológico gasista y nuclear.
FORTALEZAS	**DEBILIDADES**
• Disponer en España de una planta líder en tecnología de gasificación de combustibles fósiles. • Conocimiento de tecnologías de "reformado" en sentido amplio, aplicables a la producción de H_2 in situ o centralizada. • Nivel de investigación en catalizadores aplicables en las tecnologías relacionadas. • Capacidad o existencia de tecnología en fabricación de sensores e instrumentos. • Implantación en España de empresas gasitas líderes.	• Falta de políticas fiscales financieras y económicas definidas para el H_2. • Falta de capacidad de producción de H_2 líquido. • Falta de tecnología gasista propia. • Falta de tecnología propia de fabricación de catalizadores y de membranas. • Falta de desarrollo de líneas o vías para el confinamiento de CO_2. • Falta de reactores nucleares de investigación. • Oposición a la energía nuclear. • Escaso desarrollo de normativa específica. • Falta de grandes instalaciones experimentales.

Figura 15: Análisis DAFO sobre la producción de Hidrógeno. Fuente: Elaboración Propia.

2.3.- Conclusiones.

Como hemos podido ver, existen muy diversos métodos para la producción de hidrógeno. Casi todo el hidrógeno producido hoy a nivel mundial proviene del reformado de gas natural mediante vapor de agua, y en el corto plazo se prevé

que este método de producción continúe dominando mientras los precios del gas no cambien drásticamente. Parece lógico que se utilice el método más económico para mantener satisfecha a la demanda industrial, que es cuanto menos, minúscula en comparación con la demanda de gas natural mundial.

Esta forma de producción no sería soportada durante mucho tiempo por un sistema de transporte basado en el hidrógeno, pues las reservas de gas natural se estiman en 60 años aproximadamente, con lo que no es sostenible esa opción. Una economía del transporte con alta penetración de la tecnología del hidrógeno requerirá el estudio de alternativas en los métodos de producción mucho más allá de los que se utilizan actualmente.

Estos esfuerzos de investigación y desarrollo pueden agruparse en las siguientes categorías principales: disociación biológica de agua, disociación fotoelectroquímica de agua, reformado de biomasa y residuos, disociación de agua mediante energía solar térmica y electrólisis de origen renovable. Por el momento estas opciones no resultan competitivas, pero es necesario incidir en su desarrollo, pues hemos de recordar que el hidrógeno tiene gran parte de su por qué en el futuro sostenible de un transporte limpio, autóctono e inagotable. Sin esta esperanza su razón de ser se encuentra bastante mermada. A continuación, en la se muestran unos rangos de valores de costes ($/kg) para diversas tecnologías de producción de hidrógeno.

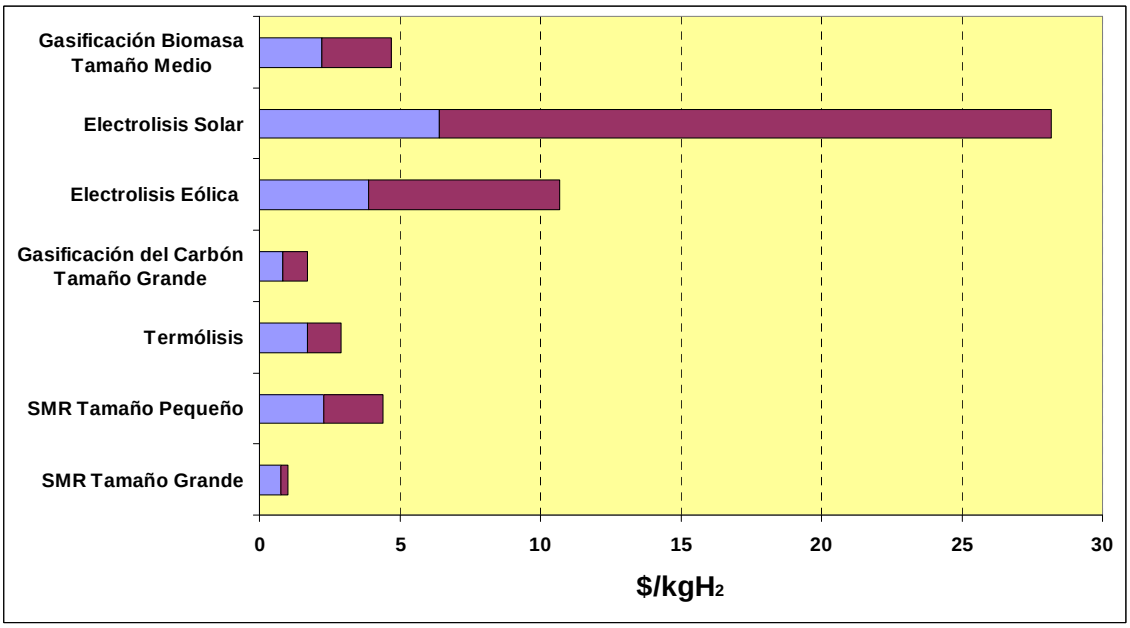

Figura 16: Rangos de costes de las tecnologías en la producción de hidrógeno. Fuente: Energy and the Hydrogen Economy.